

<報文>不溶性フェロシアン化物-アルギネート複合体によるパラジウムの選択的分離

| | |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 著者 | 三村 均, 小野寺 嘉郎 |
| 雑誌名 | 東北大学素材工学研究所彙報 |
| 巻 | 56 |
| 号 | 1/2 |
| ページ | 1-8 |
| 発行年 | 2001-03-01 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/34332 |

不溶性フェロシアン化物-アルギネート複合体による パラジウムの選択的分離

三村 均*, 小野寺嘉郎**

Selective Separation of Palladium by Insoluble Ferrocyanide-Alginate Composites

By Hitoshi MIMURA and Yoshio ONODERA

The uptake properties of Pd on insoluble ferrocyanide-alginate composites have been studied by the batch and column methods. The precipitated powder of insoluble copper ferrocyanide (CuFC) was uniformly immobilized in the calcium alginate polymer gels. The uptake of Pd on the composites of CuFC-Ca alginate (CuFC-ALG) attained equilibrium within 7 d, and high uptake percentage of Pd above 97% was obtained independent of the concentration of coexisting nitric acid. The CuFC-ALG composites exhibited relatively large values of separation factor of 178 and 72.8 for Pd/Rh and Pd/Ru, respectively. The uptake isotherm of Pd followed a Langmuir-type adsorption equation and the maximum adsorption capacity was estimated to be 0.46 mmol/g. The chemical species of Pd adsorbed were determined to be Pd^0 and Pd^{2+} by XPS analysis. These findings suggest that the ion exchange and oxidation-reduction reaction took part in the uptake of Pd. The selective uptake of Pd from simulated high-level radioactive waste solution was accomplished by using CuFC-ALG composites, and the successive separation of Pd was attained through the packed column.

(Received October 5, 2000)

Keywords: insoluble copper ferrocyanides, alginate, composite, uptake, palladium, polymer gel, separation factor, ion exchange, oxidation-reduction, high-level liquid waste, packed column.

1. 緒 言

原子力発電に伴い発生する使用済み燃料中には、熱源、放射線源、RI、資源等としての利用価値が高い有用元素が多数含まれている¹⁾。これらの元素を分離・回収して有効に利用できれば、核燃料サイクルで発生する放射性廃棄物の資源化が可能になるとともに、廃棄物発生量の低減化や処理・処分法の合理化が期待できる。特に、資源として利用価値の高い白金族元素は、Pd: 1.4 kg/MT, Rh: 0.46 kg/MTおよびRu: 2.2 kg/MTの含有量があり²⁾、これら核種の選択的分離・回収法の開発は廃棄物処理における重要な課題となっている。高レベル放射性廃液からPdを分離する技術としては、溶媒抽出法³⁾、活性炭吸着法⁴⁾、イオン交換吸着法⁵⁾等が試みられているが、いずれも実験室規模での検討にと

とどまっております。選択性および回収率の向上が今後の課題とされている。このため、 Pd^{2+} に対してより選択性が高く、分離回収に優れた無機系吸着剤の開発が強く望まれている。

著者らは、従来より、各種不溶性フェロシアン化物($\text{K}_{2-x}\text{M}_{x/2}[\text{MFe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)を調製し、これら化合物への各種放射性核種の吸着特性について基礎的な検討を行ってきた⁶⁻⁸⁾。その結果、Cu系不溶性フェロシアン化物交換体(CuFC, $\text{K}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}[\text{CuFe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$)への Pd^{2+} の分配係数($K_{d,\text{Pd}}$)は、 $10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の高い値を示し、高濃度の硝酸共存下でも安定であることを見出した⁸⁾。しかし、Cu系交換体は、そのままではナノオーダーの微粒子であり、接液および固液分離など取り扱い上に問題があり、連続的なカラム処理に用いるには粒状化する必要がある。粒状化のためには、粘土、無機質多孔体および樹脂などを担体として含浸担持させる方法が考えられる。しかし、含浸担持法では、調製法が複雑である、含有率を高くできない、保持能力が低いことなどが指摘されている。これらの欠点を克服するためには、有機ポリマーの有する高い包括固定化能力を利用することができる。特に、バイオポリマーの一種であるアルギン酸は、固定化担体として広い分野で用いられており⁹⁻¹¹⁾、本交換体の賦形化にも応用でき、簡便な方法で、高含有率および安定性の高い粒状複合体を合成できると考えられる。

本研究では、アルギン酸カルシウムを固定化担体(インモビライザー)として、CuFCの賦形化を試み、得られた粒状複合体のPdの吸着特性、キャラクターゼーションおよび動的なカラム分離特性について検討した。

2. 実 験

2. 1 CuFCおよび粒状複合体の調製

Cu系不溶性フェロシアン化物(CuFC)は、1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液と0.5 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液との沈殿反応により調製した⁸⁾。CuFC沈殿物は40℃で乾燥後、200メッシュ以下に分級した。粒状複合体は以下の方法で調製した。1.5 w/v%アルギン酸ナトリウム水溶液(100 cm^3)に、CuFC(2g)を加え、混練後、シリンジを用いて一定流速で0.5 M CaCl_2 溶液に滴下した。瞬時にアルギン酸カルシウムゲルが生成し、CuFC粉末が球状のポリマーゲル中に包括固定された。生成したゲル粒子は、25℃で1日熟成後、水洗乾燥(40℃)した。乾燥後の粒状複合体(CuFC-ALG)は、飽和塩化アンモニウム溶液の入った密封容器内に保存した。

2. 2 調製試料の表面観察および組成分析

CuFC交換体の同定は、粉末X線回折法(XRD, 理学 RINT2000システム)により、Cu- K_α 線にて行った。CuFC-ALGの表面形態は、走査型電子顕微鏡(SEM, 日立 4100-L)により観察した。元素分析は、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EPMA, 日立 X-650S)により行い、複合体試料断面でのアルギネート相に固定されたCuFCの分散状態および吸着したPdの濃度分布について調べた。CuFCに吸着したPdの原子価状態は、光電子分光法(XPS, Perkin Elmer PHI 5600)により調べた。

2. 3 分配実験

CuFC-ALG試料の Pd^{2+} の分配係数($K_{d,\text{Cs}}$, cm^3/g)は、バッチ法により以下の手順でもとめた。ポリプロピレン製遠心管内で、 Pd^{2+} の硝酸溶液(100 ppm $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -2.5 M HNO_3) 7 cm^3 とCuFC-ALG試料70 mgを、25℃で7日間振とうし、遠心分離(10,000 rpm, 10分間)後、上澄み液の Pd^{2+} 濃度を原子吸光法(AAS, SEIKO I SAS760)により測定した。 Pd^{2+} の吸着率(R , %)および分配係数(K_d , cm^3/g)は次式により算出した。

$$R = [(C_i - C_f) / C_i] \quad (\%), \quad (1)$$

$$K_d = [(C_i - C_f) / C_f] V / m \quad (\text{cm}^3/\text{g}), \quad (2)$$

ここで、 C_i および C_f は初期および平衡後の液相の Pd^{2+} 濃度(ppm)、 m (g)は調製試料の重量、 V (cm^3)は Pd^{2+} 溶液の体積である。 Pd^{2+} の吸着速度は、一定時間毎に上澄み液を遠心分離し、その Pd^{2+} 濃度を測定し、

Pd^{2+} 吸着率(%)の時間変化を調べた。吸着等温線は、 Pd^{2+} の初期濃度を $10 \sim 10^3$ ppmの範囲で変化させ、平衡吸着量を求めることにより作成した。

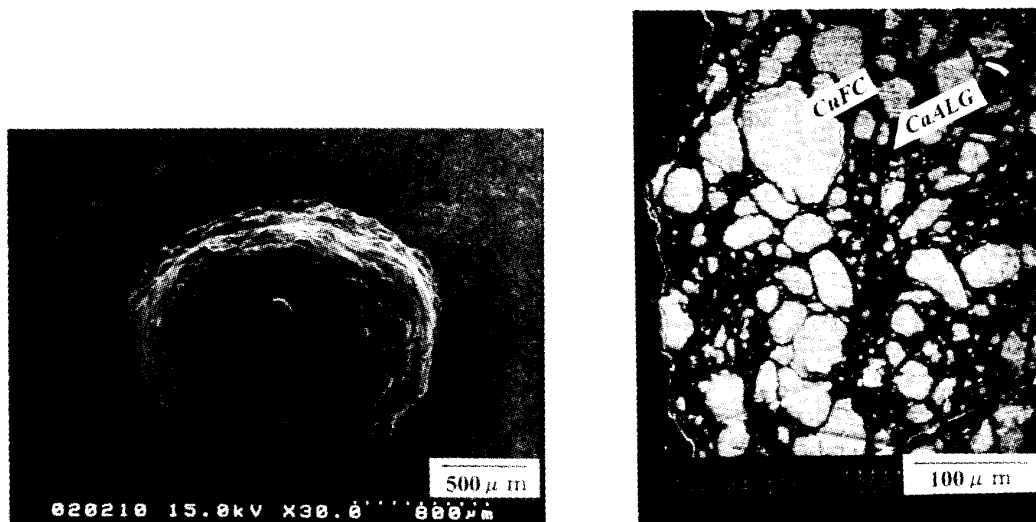
2. 4 カラム実験

CuFC-ALG試料1 gをガラス製カラム(8 mm $\phi \times 200$ mm)に充填し、フィード溶液として100 ppm Pd^{2+} -0.13 M HNO_3 溶液を一定流速(0.27 cm^3/min , SV 4.1~4.6/h)で通液した。流出液を4.8 cm^3 毎にフラクションコレクターで採取し、その Pd^{2+} 濃度を測定した。流出液およびフィードの Pd^{2+} 濃度の比(C/C_0)を流出液量に対してプロットすることにより破過曲線を作成した。

3. 結果と考察

3. 1 CuFC-ALG複合体の表面形態およびCuFCの包括固定化

Fig. 1(a)および(b)は、アルギン酸ナトリウムに対するCuFCの混合比率を2.0 wt%に設定して調製した複合体試料の表面および断面のSEM像を示す。ゲル化時には球状であるが、乾燥後は大きく収縮し、表面には多くの皺が認められる(Fig. 1(a))。また、CuFC結晶の集合体はアルギン酸カルシウムゲル(CaALG)で包括固定されていることが分かる(Fig. 1(b))。CuFCの混合比率を高めた場合には、乾燥時の収縮率が低下し、粒径がより大きい粒子が得られるが、複合体の強度が低下し、包括固定しきれないCuFC微結晶が剥離する場合がある。混合比率が10 wt%までは安定なゲル粒子が得られることを確認している。なお、粉末X線回折により、CuFC結晶は面心立方格子構造を有し、格子定数は 0.998 ± 0.030 nmであった。K, CuおよびFe含有量のEPMA分析を行い、格子構成元素であるCuとFeが等量であること、格子と交換性カチオンが電気的中性を保持していることから、CuFC結晶の化学組成は、 $\text{K}_{0.78 \pm 0.13} \text{Cu}_{0.61 \pm 0.067} [\text{CuFe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ と推定される。



(a) Surface ($\times 30$)

(b) Cross section ($\times 250$)

Fig. 1 SEM images of CuFC-ALG composite particle.

Fig. 2は、アルギン酸カルシウムゲルによるCuFC結晶の包括固定化の模式図を示す。面心立方格子を持つCuFC結晶集合体は、多層構造をとるアルギン酸カルシウムのポリマーゲル内部に包括固定されている。なお、ポリマーゲルの積層構造の断面は、卵容器型(egg-box type)になっていると推定されている¹⁰⁾。Ca²⁺溶液でゲル化する代わりに、硝酸または塩酸を用いてもゲル化は起こるが、乾燥したゲル化粒子の強度は低い¹²⁾。

3. 2 Pd^{2+} の吸着特性

CuFC-ALG複合体に対する Pd^{2+} の基礎的な吸着特性として、吸着速度、他核種との分離性および吸着機構について検討した。

Fig. 3は、CuFC-ALG複合体への Pd^{2+} の吸着速度を示す。初期の吸着速度は大きい、吸着の進行とともに吸着速度の低下がみられる。5~7日でほぼ吸着平衡に達しており、Pd吸着率は98%以上の高い値を示した。また、温度の上昇とともに吸着速度の向上が認められる。なお、著者らは、CuFC交換体自体への Pd^{2+} の吸着は、ほぼ1日で平衡に達することを先に報告している⁸⁾。このため、複合化による吸着速度の低下は、CuFCを包括しているアルギネートポリマーゲル中での Pd^{2+} の遅い拡散に起因すると考えられる。本実験では、ゲル化粒子の乾燥を大気加熱(40℃)で行ったが、凍結乾燥法によりポリマーゲルをよりポーラスにできることが分かっており¹²⁾、吸着速度の向上を図ることは可能である。

Fig. 4は、CuFC-ALG複合体へのPd, RuおよびRhの吸着率と硝酸濃度との関係を示す。硝酸濃度が0.2~2.5 Mの範囲で、Pdの吸着率は97%以上の高い値を示すが、RhおよびRuは10~40%程度であった。同一条件下でCuFC交換体自体へのPd, RhおよびRuの吸着を調べたところ、Pdのみ吸着し、RhおよびRuの吸着率は1%以下でありほとんど吸着しない⁸⁾。このため、複合体粒子を用いた場合には、PdはCuFCに吸着し、RhおよびRuはアルギネートゲル相へ取り込まれていることが分かる。1 M 硝酸共存下でのPd, RhおよびRuの分配係数(K_d , cm^3/g)値を求めると、それぞれ 3.48×10^3 , 18.0および47.8であった。このため、Pd/RhおよびPd/Ruの分離係数値は、193および72.8と高い値が得られ、本複合体は、白金族元素の相互分離に利用できることが分かった。

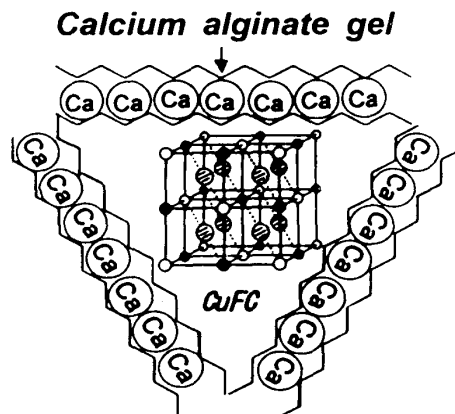


Fig. 2 Schematic view of CuFC-ALG composite.

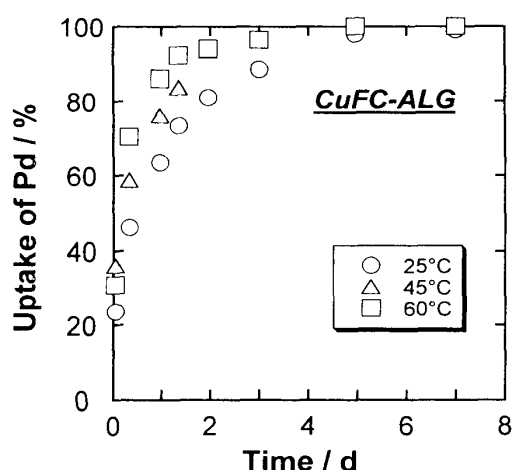


Fig. 3 Uptake rate of Pd^{2+} on CuFC-ALG.
 V/m 100 cm^3/g ; 100 ppm Pd^{2+} -2.5 M HNO_3 ;
 25°C.

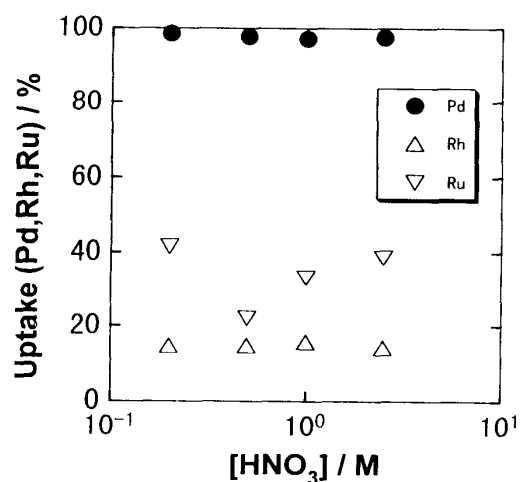


Fig. 4 Effect of HNO_3 concentration on uptake of Pd, Ru and Rh on CuFC-ALG.

Fig. 5は、1 M 硝酸共存下での、高レベル廃液中の主要核種のCuFC-ALG複合体への吸着率を示す。各核種の吸着率の序列は、Pd > Cs >> Ru > Rh >> Co > Na > Am > Eu > Srであり、PdとCsが高い値を示した。PdとCsが共存する高レベル廃液からPdを選択的に吸着分離するためには、予めCsを分離除去しておく必要がある。

CuFC-ALG複合体のPdの吸着等温線は、上に凸の典型的なラングミュア (Langmuir) 型を示した。ラングミュア型吸着等温式は以下のように表せる。

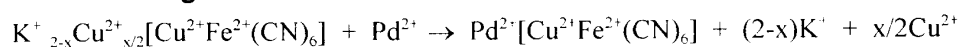
$$C_{eq}/Q_{eq} = 1/KQ_{max} + (1/Q_{max})C_{eq} \quad (\text{g/l}), \quad (3)$$

ここで、 C_{eq} は平衡濃度 (mmol/l)、 Q_{eq} は平衡吸着量 (mmol/g)、 Q_{max} はPdの飽和吸着量 (mol/g) および K は Langmuir 定数 (l/mol) である。

Fig. 6は、CuFC-ALGへのPd吸着のラングミュアプロット (C_{eq}/Q_{eq} vs. C_{eq}) を示す。良好な直線関係 (相関係数 (r) > 0.999) が認められ、直線の傾きの逆数から求めた Q_{max} 値は、0.46 mmol/g であった。CuFC交換体自体の Q_{max} 値は2.33 mmol/g であることから⁸⁾、複合体中のCuFC含有率は約20 wt%と見積もられる。CuFCへのPdの吸着がラングミュア型で進行することは、CuFCの交換性カチオンである Cu^{2+} および K^+ と Pd^{2+} とのイオン交換が支配的であると考えられる。

Fig. 7は、CuFC-ALGに吸着したPdのXPSスペクトルを示す。Pd $3d_{5/2}$ のピークは2種類の化学種に分離でき、結合エネルギーが335.2 eV および 336.0 eV では、それぞれ Pd^0 および Pd^{2+} に対応しており、吸着した Pd^{2+} は一部還元されていることを示している。一方、Fe $2p_{3/2}$ のピークは709.6 eV に検出され、 Fe^{3+} に対応している。このことはPd吸着後、Feは2価から3価に酸化されていることを示す。この現象は、他の不溶性フェロシアン化物でも観察されており⁸⁾、Pdの吸着には、イオン交換に加えて酸化還元反応が関与していることが分かる。CuFCへのPdの吸着は、以下のようなイオン交換および酸化還元反応により進行すると考えられる。最終的に2価のPdは、フェロシアン化物の電気的中性を保つため、格子構造中に取り込まれるが、還元された Pd^0 は格子構造の外に析出していると推定される。

<Ion exchange>



<Oxidation/Reduction, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ >

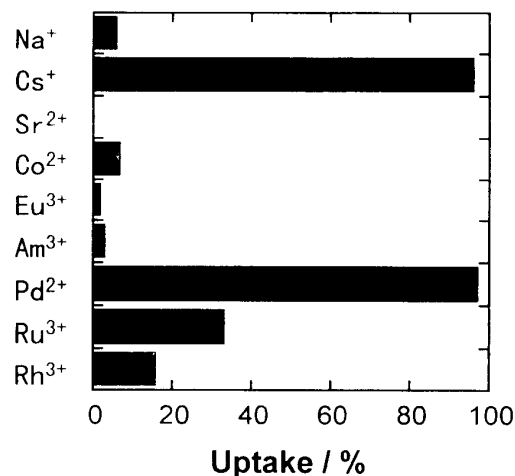
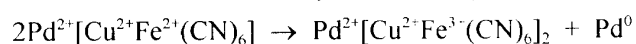


Fig. 5 Uptake percentage of nuclides on CuFC-ALG composite.

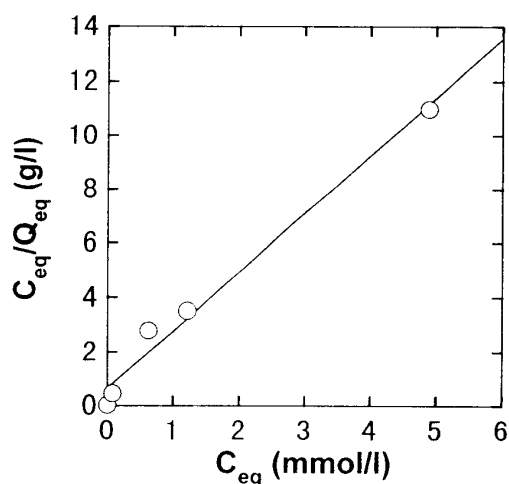
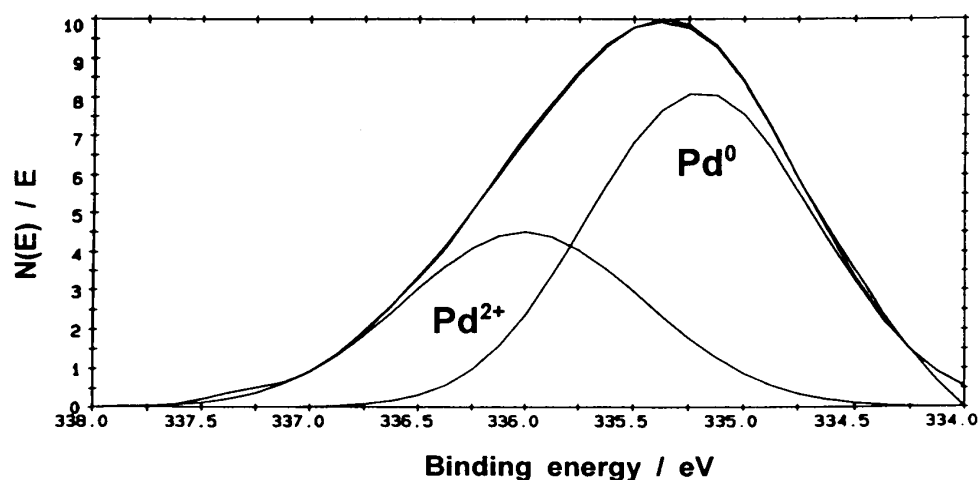


Fig. 6 Langmuir plot for Pd uptake on CuFC-ALG composite.

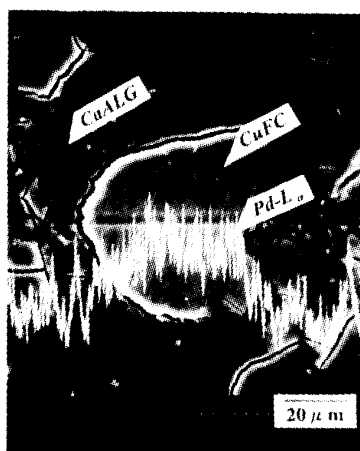
Fig. 7 XPS spectrum of Pd 3d_{5/2}.

3.3 模擬高レベル廃液からのPdの吸着

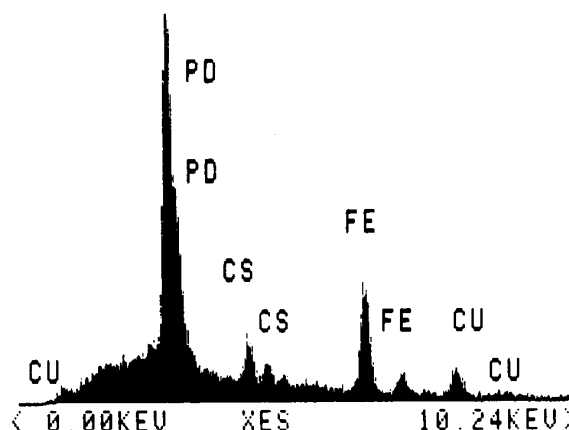
CuFC-ALG複合体粒子を29成分系模擬廃液($[Pd^{2+}] = 8.66 \times 10^{-3}$ M, $[H^+] = 2.5$ M, JNC SW-11廃液)^{8, 13)}に浸漬し, Pdを吸着した試料をEPMAで分析した. Fig. 8(a)は粒子断面のSEM像およびPdのライン分析の結果を示し, Fig. 8(b)はCuFC中央部のEDSスペクトルを示す. ライン分析(Pd-L α)の結果, PdはCuFC内部まで吸着しており, アルギネートゲル相には検出されない. CuFCにはPdとともに, Csが検出された. なお, アルギネート相のEDSスペクトルにはRuとZrが検出された. RuとZrは, アルギネートゲルのCa²⁺とのイオン交換により吸着したと考えられる.

3.4 Pdの選択的分離回収

CuFC-ALG複合体はPdに高い選択性を有することが分かった. Pdの連続的な分離回収に利用するため, CuFC-ALGをカラムに充填し, Pdの破過特性について検討した. Fig. 9は, CuFC-ALG複合体1 gを充填したカラムに, フィードとして100 ppm Pd²⁺-0.13 M HNO₃溶液を通液した場合の, Pd²⁺の破過曲線を示す. 複合体粒子へのPdの吸着速度は遅いため, Pdの破過曲線の立ち上がりは緩やかである. カラム温



(a) SEM image and line analysis of Pd



(b) EDS spectrum of CuFC adsorbing Pd

Fig. 8 Uptake of Pd on CuFC-ALG composite.

度を25℃から40℃に高めることにより、破過点(5%破過でのbed volume(BV)値)は10.8から19.9に向上した。さらに破過点を向上させるためには、複合体粒子をよりポーラスとする技術開発が必要と考えられる。

高濃度のNa⁺溶液(例えば10%ヘキサメタリン酸ナトリウム)またはキレート剤(EDTA)により、アルギネート相を容易に溶解できることが知られている¹¹⁾。このため、CuFC-ALG複合体からのPdの回収では、まずアルギネート相を上記の方法で溶解し、CuFCと分離することが重要である。CuFCからのPdの分離回収は、既に報告した熱分解法が有効である⁸⁾。すなわち、Pdを吸着したCuFCを、400℃で加熱し、Pd⁰、Fe₂O₃およびCuOに熱分解し、Fe₂O₃およびCuOは塩酸に溶解させ、残差としてPd⁰を高純度に回収できる。

4. 結 論

本研究では、Cu系不溶性フェロシアン化物(CuFC)の賦形化の試みとして、バイオポリマーの一種であるアルギネートを固定化担体として用いて、CuFC-Caアルギネート複合体を調製した。本複合体のキャラクター化を行うとともに、Pdの選択的な分離特性について検討した。結果を要約すると以下の通りである。

(1) CuFC交換体は、アルギネートのポリマーゲル内に均一に包括固定された。

(2) 複合体へのPdの吸着速度は、温度上昇とともに向上し、5~7日程度で平衡に達した。Pdの吸着は共存する硝酸濃度に依存せず、97%以上の高い吸着率を示した。他の白金族元素(Ru, Rh)との分離性も良好であった。

(3) Pdの吸着は、ラングミュア型吸着等温式に従い、XPS分析によりPd⁰が検出された。このため、Pdの吸着には、イオン交換と酸化還元反応が関与していると推定された。

(4) 模擬高レベル廃液から直接Pdを吸着分離することが可能であり、充填カラムによる連続的な分離が可能であった。

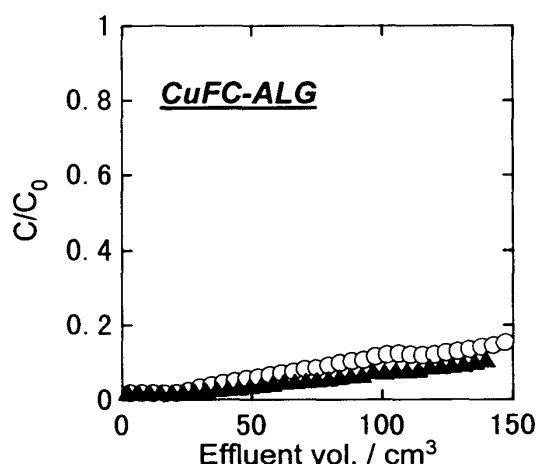


Fig. 9 Breakthrough curve of Pd through the column packed with CuFC-ALG composite. CuFC-ALG: 1 g; feed: 100 ppm Pd²⁺-0.13 M HNO₃; SI: 4.1/h(25℃), 4.6/h(40℃).

謝 辞

SEM, EPMAおよびXPS分析にご協力いただいた技術部の釜谷 隆, 佐藤雄孝, 佐藤史生, 伊東益雄技官に深く感謝いたします。

文 献

- 1) IAEA Technical Reports Series No.308(1989).
- 2) 近藤康雄, 久保田益充, 阿部 忠, 長渡甲太郎: JAERI-M 91-147, (1991), 6.

- 3) Shuler, R.G. ; Bowers, Jr., C.B. ; Smith, Jr., J.E. ; Van Brunt, V. ; Davis, Jr., M.W. : Polyhedron, **6** (1987), 1125.
- 4) Foersterling, H.U. ; Beer, M. ; Hallmeier, K.H. : Carbon, **28** (1990), 503.
- 5) Ghafourian, H. : KfK 4568, (1989), 133.
- 6) Mimura, H. ; Lehto, J. ; Harjula, R. : J. Nucl. Sci. Technol., **34** (1997), 607.
- 7) Mimura, H. ; Kimura, M. ; Akiba, K. ; Onodera, Y. : Proc. of ICEM'99 (1999).
- 8) Mimura, H. ; Kimura, M. ; Akiba, K. ; Onodera, Y. : Proc. of IEX 2000 (2000).
- 9) 山内愛造, 廣川能嗣: 機能性ゲル, 共立出版 (1990).
- 10) Rees, D.A. ; Welsh, E.J. : Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **16**, 214 (1977).
- 11) Bucke, C. : Methods in Enzymology, **135** (1987), 183.
- 12) 三村 均, 小野寺嘉郎 : 金属, **69** (1999), 339.
- 13) Mimura, H. ; Akiba, K. ; Igarashi, H. : J. Nucl. Sci. Technol., **30** (1993), 239.